

## ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВІ НАНОПОРИСТОГО АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

Б.П. Бахматюк, А.С. Курепа, І.І. Григорчак

*Національний університет “Львівська політехніка”  
(79013, Львів, вул. С.Бандери 12)*

*(Отримано 11 листопада 2010 р.)*

У роботі, використовуючи імпедансну спектроскопію і комп'ютерне моделювання імпедансних даних до еквівалентних електричних схем межі розділу дослідженого матеріалу з електролітом, вивчено вплив хімічного складу електроліту на природу емнісних процесів на поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу, отриманого з абрикосових кісточок високотемпературною карбонізацією і активацією у водяній парі. На основі експериментально отриманих вольт-фарадних залежностей, визначено максимальні емнісні показники суперконденсатора та механізм його заряду.

**Ключові слова:** імпеданс, моделювання, нанопори, активоване вугілля, електроліт.

**PACS:** 82.47.Uv, 81.05.U-

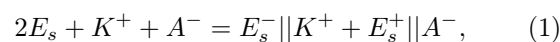
**УДК:** 541.135.5

### Вступ

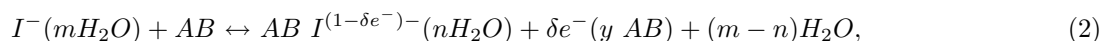
Суперконденсатори, ультраконденсатори, електрохімічні конденсатори, конденсатори подвійного електричного шару – всі ці назви стосуються одного і того самого класу пристроїв, які за своїми параметрами і функціональними можливостями займають проміжне положення між батареями і звичайними "електронними" (керамічними, танталовими, електролітичними, плівковими) конденсаторами. Суперконденсатори – це новий тип джерел струму, який динамічно розвивається за останнє двадцятиріччя. Префікс "супер" вони отримали завдяки своїй ємності, яка щонайменше на три порядки більша, ніж у звичайних конденсаторів тих самих габаритів. Порівняно з традиційними акумуляторами вони мають вищу (більше одного порядку) питому потужність, але низьку питому енергію. Порівняно зі звичайними конденсаторами - більш високу питому енергію при співмірному рівні питомої потужності [1]. Основними сферами застосування суперконденсаторів є: гібридні автомобільні енергетичні пристрої; блоки ввімкнення потужних реле; системи покращення якості електроенергії (компенсація провалів струму і напруги, підтримання потужності на навантаженні в перехідні періоди); запуск двигунів внутрішнього згорання від легкокових автомашин до спеціальної важкої техніки в будь-яких погодних умовах; зварювальні апарати; в системах енергозалежної оперативної пам'яті. Суперконденсатори, відповідно до

роботи [2], можна розділити на два види залежно від природи використаної ємності: (а) конденсатор, який працює на заряді-розряді подвійного електричного шару (ПЕШ) межі розділу блокуючого електрода з електролітом (конденсатор подвійного електричного шару (КПЕШ)) і (б) псевдоконденсатор, який працює на добре оборотній електросорбції іонів з електроліту або поверхневих редокс реакціях.

Активовані вуглецеві матеріали (АВ) є найбільше розповсюдженими, у неводних і водних середовищах, матеріалами для побудови КПЕШ. Це зумовлено добре розвиненою пористою поверхнею АВ, доброю електричною провідністю, доволі великими потенціальними інтервалами хімічної інертності, можливістю їх модифікації й доактивації, екологічною чистотою і відносною дешевизною технології. Отже, КПЕШ працюють на заряді ПЕШ межі розділу АВ з електролітом. Електрохімічний процес в КПЕШ можна подати як:



тут  $E_s$  – поверхня пористої структури АВ,  $K^+$  і  $A^-$  – катіони і аніони електроліту,  $||$  – ПЕШ, в якому акумулюється заряд за механізмом фізичної адсорбції. У попередніх роботах [3,4] було показано можливість заряду пористої структури АВ за механізмом інтеркаляції іонів  $I^-$ , з 40% розчину KI, при електродних потенціалах, які не досягають потенціалу виділення молекулярного йоду ( $E_B = 0,52$  В). Електрохімічний процес інтеркаляції  $I^-$  АВ можна зобразити як:



тут  $m$  та  $n$  є числа гідратації аніона у розчині та в адсорбованому стані, відповідно;  $\delta e^-$  - частковий елементарний електричний заряд. Вплив електронної будови АВ, отриманих в лабораторних умовах з фруктових кісточок, на процеси їх оборотного заряду досліджували в роботах [5, 6]. Як було показано в цих роботах процес оборотної електросорбції іонів йоду з розчинів електролітів забезпечує велику псевдоємність до 2000 Ф/г, а електростатичний заряд ПЕШ досягає 220 Ф/г. Це робить нанопористі АВ доволі перспективним для побудови високоенергетичних і високопотужних суперконденсаторів [7]. Аналіз отриманих даних дослідження заряду ПЕШ АВ в оглядах [8,9], показує залежність механізму заряду як від типу іона, так і від потенціального інтервалу. Ця робота присвячена дослідженню механізму заряду нанопористої структури АВ, використовуючи імпедансну спектроскопію у водних розчинах 40% KI + 15% ZnCl<sub>2</sub> і 30% KOH та в неводному апротонному електроліті 1M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонітрилі у разі додатної і від'ємної поляризації.

## Експериментальна частина

Для досліджень було взято нанопористий вуглецевий матеріал, отриманий з абрикосових кісточок високотемпературною карбонізацією і активацією у водяній парі. Досліджуваний матеріал із зв'язуючим (5% маси полівіліденфторида або 3% тefлону) і ацетиленовою сажею (10% маси) запресовувались в сталій сітці площею 0,25 см<sup>2</sup>. Електрохімічні вимірювання були здійснені за трьохелектродною схемою з хлорсрібним електродом порівняння при кімнатній температурі. Електродні потенціали (E) перераховані щодо стандартного водневого електрода. Для приготування розчинів електролітів були використані кристалічні речовини KI, KOH, ZnCl<sub>2</sub> і (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> марки "хч", дистильована вода та осушений ацетонітрил. Для досліджень був використаний стандартний електрохімічний метод імпедансної спектроскопії в частотному діапазоні 10<sup>-3</sup> - 10<sup>5</sup> Гц з використанням вимірювального комплексу AUTOLAB (Ні-

дерланди). Імпедансні дані моделювались до типових еквівалентних електричних схем межі розділу нанопористого вуглецевого матеріалу з електролітом, використовуючи комп'ютерну програму ZView. Диференційна ємність ПЕШ (C) для побудови вольт-фарадних залежностей (C від E) визначалась на частоті 10<sup>-3</sup> Гц і за даними моделювання імпедансних даних до типових еквівалентних електричних схем.

## Результати та їх обговорення

Як відомо абсолютній більшості активованих вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів властива залежність диференційної ємності ПЕШ від електродного потенціалу (C від E) [10,11], яка дає можливість оцінити акомодацию пористої структури та електронної будови АВ з стеричними і термодинамічними параметрами іона електроліту через значення питомих ємностей на різних проміжках величин електродного потенціалу, які об'єднують усю робочу область напруги і дають важливу інформацію про ефективність використання матеріалу в приладі. Тому вплив хімічного складу електроліту на властивості суперконденсатора на основі АВ вивчали на основі побудованих експериментальних вольт-фарадних залежностей, рис. 1а, 2а, 3а. Характеристичною точкою на вольт-фарадних залежностях є мінімум, який у відсутності специфічних ефектів на поверхні електрода відповідає потенціалу нульового заряду [12,13]. На отриманих експериментальних вольт-фарадних залежностях в досліджених електролітах (рис.1а, 2а, 3а) цей мінімум зміщений в додатний бік, внаслідок адсорбції на поверхні АВ молекулярного кисню в 30% KOH, орієнтаційної адсорбції полярних молекул ацетонітрилу в розчині 1M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> і специфічної адсорбції іонів йоду в водному розчині 40% KI + 15% ZnCl<sub>2</sub>. Наведені на рис. 1б, 2б, 3б залежності Боде показують ємнісний характер процесів на поверхні електрода в частотній області 10<sup>-3</sup> - 10 Гц з фазовим кутом, близьким до 90° і відповідно малим тангенсом кута діелектричних втрат tgδ.

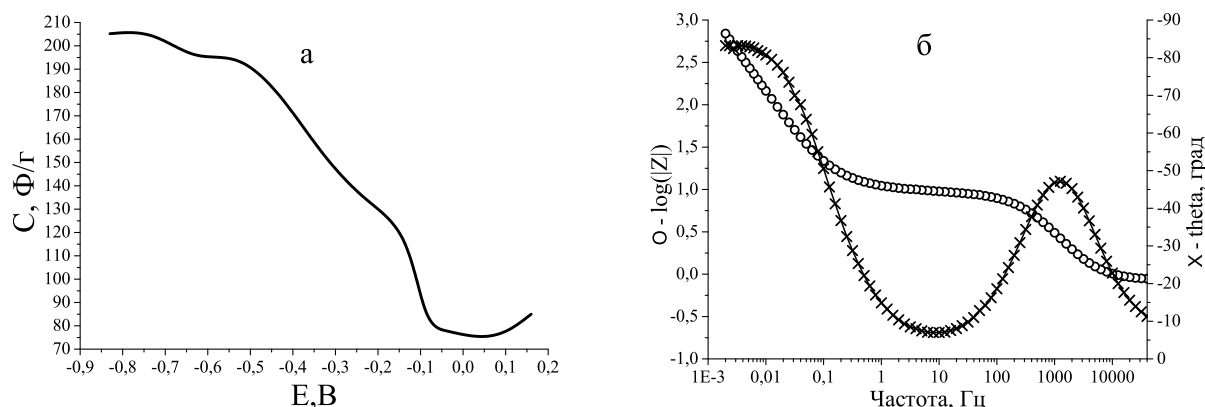


Рис. 1. Вольт-фарадна залежність (а) і залежності Боде при E=-0,09 В (б) АВ в 30% водному розчині KOH

Для дослідженого електрода в лужному й апротонному електроліті при його стаціонарному потенціалі характерні приблизно однакові ємності 80 Ф/г (рис.1а, 2а) з тангенсом кута діелектричних втрат  $\text{tg } \delta = \text{tg } (90^\circ - 85^\circ) = 0,087$  і коефіцієнтом

потужності  $\cos 85^\circ = 0,087$  (рис. 1б, 2б). Що свідчить про однакову акомодацию пористої і електронної структури дослідженого матеріалу до різних за розмірами і термодинамічними параметрами іонів.

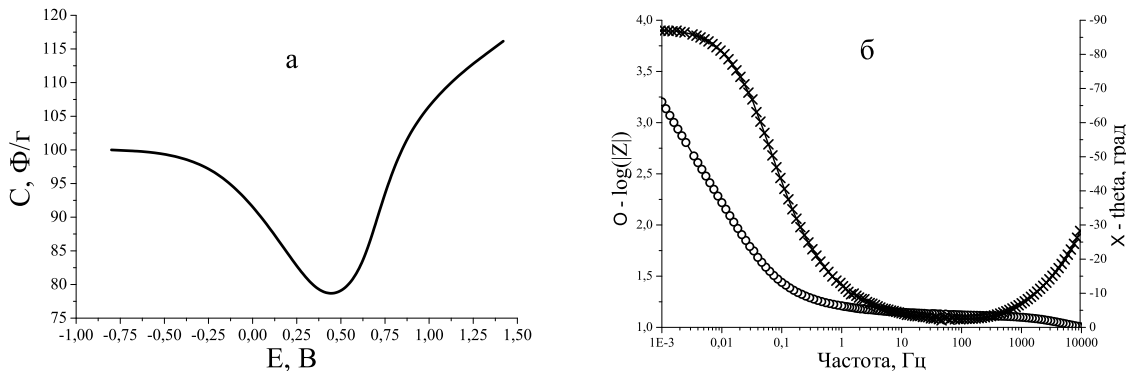


Рис. 2. Вольт-фарадна залежність (а) і залежності Боде АВ при E=0,4 В (б) в 1М (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонітрилі

Цікавим є той факт, що заряд великих псевдоємностей в 40% КІ + 15% ZnCl<sub>2</sub> водному розчині до 1807 Ф/г відбувається з таким самим малим тангенсом кута діелектричних втрат  $\text{tg } \delta = \text{tg } (90^\circ - 85^\circ) = 0,087$  і коефіцієнтом потужності  $\cos 85^\circ = 0,087$  (рис. 3а, 3б). Проте заряд максимальної псевдоємності до 13600 Ф/г (рис. 3а) супроводжується збільшенням  $\text{tg } \delta = 0,44$  і  $\cos 66^\circ = 0,41$ , тоді як заряд максимальних ємностей 205 Ф/г (30% КОН) і 116 Ф/г (1М (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> на ацетонітрилі) за електростатичним механізмом відбувається з меншими значеннями  $\text{tg } \delta = 0,25$  і  $\cos 76^\circ = 0,24$ .

Як добре відомо диференційна ємність ПЕШ межі розділу активованого вугілля з електролітом ви-

значається так:

$$C = \frac{C_H \times C_{sc}}{C_H + C_{sc}}, \quad (3)$$

де  $C_H$  – ємність густої частини ПЕШ в електроліті (шар Гельмгольца),  $C_{sc}$  – ємність області об'ємного заряду в твердому тілі.  $C_{sc}$  зв'язана з густиною станів на рівні Фермі відомим співвідношенням [14]:

$$C_{sc} = e \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 D(E_F)}, \quad (4)$$

де  $e$  – елементарний заряд;  $\varepsilon$  – відносна діелектрична проникливість;  $\varepsilon_0$  – діелектрична стала;  $D(E_F)$  – густина станів на рівні Фермі. Для визначення вкладу до диференційної ємності  $C$  її складових  $C_H$  і  $C_{sc}$  за формулою (3) імпедансні дані моделювались до еквівалентної електричної схеми (ЕЕС), рис.4.

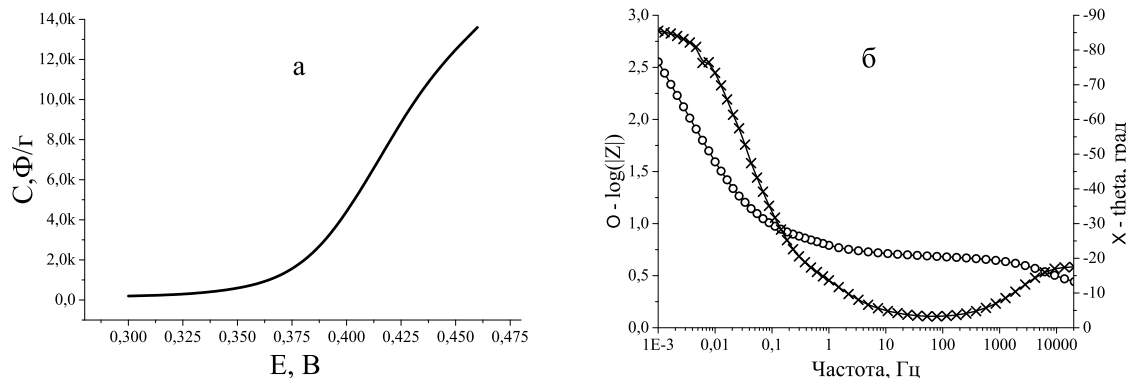


Рис. 3. Вольт-фарадна залежність (а) і залежності Боде АВ при E=0,35В (б) в 40% КІ + 15% ZnCl<sub>2</sub> водному розчині

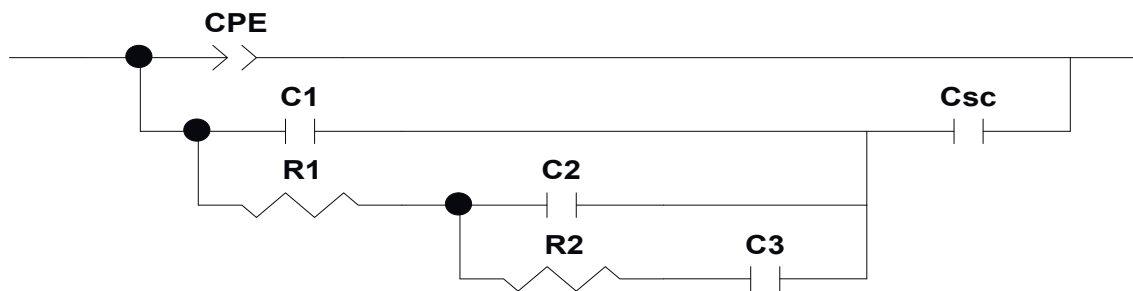


Рис. 4. ЕЕС межі розділу ВМ з електролітом

На ЕЕС (рис.4) CPE – елемент постійної фази, C1 – ємність мезопор, ланка R1-C2 відображає опір і ємність мікропор з діаметром  $20 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$ , а R2-C3 відображає опір і ємність мікропор з діаметром  $10 \text{ nm} < d < 0,5 \text{ nm}$  [15]. Аналізуючи залежності  $C_{sc}$  від електродного потенціалу в 30% KOH, отрима-

ної за ЕЕС (рис. 5а), бачимо спадання значення цієї ємності при додатній поляризації від 180 до 128 Ф/г та зростання при від’ємній поляризації до 330 Ф/г. Що приводить до шунтування  $C_H$  на всьому проміжку електродної поляризації.

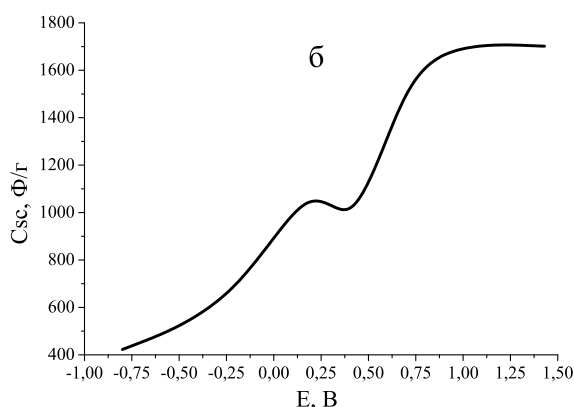
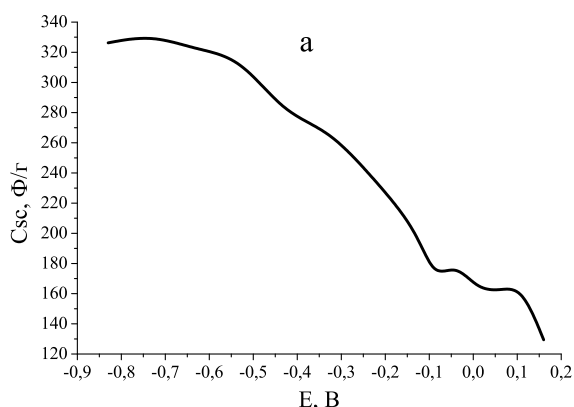
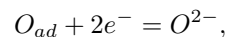


Рис. 5. Залежності  $C_{sc}$  від E в 30% KOH (а) і 1M  $(C_2H_5)_4NBF_4$  в ацетонітрилі (б).

Залежність  $C_{sc}$  від електродного потенціалу в 1M  $(C_2H_5)_4NBF_4$  на ацетонітрилі радикально міняється як за характером, так і за величинами значень ємності (рис. 5б). У загальному спостерігається зростання ємності  $C_{sc}$  в області -0,8 – 1,44 В від 430 до 1715 Ф/г. Простий розрахунок за формулою (3) показує, що при  $C_{sc} \geq 1000 \text{ Ф/г}$  диференційна ємність визначається в основному значенням ємності густого шару Гельмгольца. А також важливим є великі значення  $C_{sc} = 1035 - 1117 \text{ Ф/г}$  для області 0,3 – 0,47 В для отримання достатньо високих значень псевдоємнісного заряду електрода в йодидному розчині (рис. 3а). Все це дозволяє вважати, враховуючи формулу (4), що досліджений матеріал має велику густину станів на рівні Фермі. Аномальну залежність  $C_{sc}$  від електродного потенціалу в 30% KOH можна пояснити відомою реакцією адсорбованого ки-

сню з водою на поверхні АВ [12]. Відповідно до цього кожний адатом кисню забирає з поверхні АВ два електрони за схемою:



і взаємодіє з молекулою води за реакцією:



значно збіднюючи поверхню електрода на основні носії струму.

### Висновки

Отже, використання імпедансної спектроскопії дозволяє встановити ємнісний характер процесів нанопористого вуглецевого матеріалу в водних розчи-

нах 40% KI + 15% ZnCl<sub>2</sub> та 30% KOH та у неводному апротонному електроліті 1M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> на ацетонітрилі, а також розмежувати електростатичний механізм заряду поверхні у розчинах 30% KOH і 1M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> на ацетонітрилі та псевдоємнісний механізм заряду в розчині 40% KI + 15% ZnCl<sub>2</sub> та ви-

значити числові значення ємності. Моделювання імпедансних даних до еквівалентних електричних схем межі розділу електрода з електролітом дає можливість встановити вплив області об'ємного заряду в матеріалі електрода на ємнісні характеристики суперконденсатора.

## Література

- [1] Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. N.Y.: Plenum Publishing, 1999. 698 p.
- [2] Shukla A.K., Sampath S. and Vijayamohan K. // Current Science. 2000. V.79. P.1656.
- [3] Bakhmatyuk B.P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M., Kulyk Yu.O. // Electrochim. Acta, 2007. V.52. P.6604.
- [4] Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M. // J. of Power Sources, 180 (2008) 890-895.
- [5] Б.Я.Венгрин, Б.П.Бахматюк, І.І.Григорчак, І.М.Бордун // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" Електроніка, №513, 2004, С.8-15.
- [6] Б.П.Бахматюк, Б.Я.Венгрин, Швець Р.Я. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" Електроніка, №558, 2006, С.29-35.
- [7] Lewandowski A., Galinski M. // J. of Power Sources, 173 (2007) 822-828.
- [8] Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. // Электрохимия. 2002. Т.38. С.1043.
- [9] E. Frackowiak, F. Beguin, Carbon 39 (2001) 937-950.
- [10] Kotz R., Hahn M., Barbieri O., Sauter J.-C., Gally R. // Proc. 14-th international seminar on double layer capacitor and hybrid energy storage devices. Deerfield Beach (USA). 2004. P. 330.
- [11] Hahn M., Baertschi M., Barbieri O., Sauter J.-C., Kotz R., and Gally R. // Electrochem. and Solid -St. Letters. 2004. V.7(2). P.A33-A36.
- [12] Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. С.104-105.
- [13] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высш.школа, 1987. 295с.
- [14] Mott N.F. and Davis E.A. Electronics Processes in Non-Crystallin Materials. Oxford.: Clarendon Press, 1979. 2nd ed.
- [15] Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M., Mudry S. I. // Rev.Adv.Mater.Sci, 2007.- Vol. 14.- № 2, P. 151 -156.

## ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Б.П. Бахматюк, А.С. Курепа, И.И. Грыгорчак

*Национальный университет "Львовская политехника",  
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина*

В работе, используя импедансную спектроскопию и компьютерное моделирование импедансных данных к эквивалентным электрическим схемам границы раздела исследуемого материала с электролитом, изучено влияние химического состава электролита на природу емкостных процессов на поверхности нанопористого углеродного материала, полученного из абрикосовых косточек высокотемпературной карбонизацией и активацией в водяном паре. На основе экспериментально полученных вольт-фарадных зависимостей, определены максимальные емкостные показатели суперконденсатора и механизм его заряда.

**Ключевые слова:** импеданс, моделирование, нанопоры, активированный углерод, электролит.

**PACS:** 82.47.Uv, 81.05.U-

**УДК:** 541.135.5

## IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF SUPERCAPACITORS BASED ON NANOPOROUS ACTIVATED CARBON MATERIAL

B.P. Bahmatyuk, A.S. Kurepa, I.I. Grygorchak

*Nacional'nyj univepsytet "L'vivs'ka Politehnika"*  
(79013, L'viv, S.Bandepi str., 12)

In this paper it is studied the effect of the chemical composition of electrolyte on the capacitive nature of the processes on the surface of nanoporous carbon material derived from apricot pits by the high-temperature carbonization and activation in water vapor. The main methods of research were: impedance spectroscopy and computer simulation of impedance data to equivalent electrical circuits of interface between the material and the electrolyte. On the basis of experimentally obtained current-voltage relationships, determined the maximum capacity values of supercapacitors and mechanism of its charge.

**Keywords:** impedance, simulation, nanoporous, activated carbon, electrolyte.

**PACS:** 82.47.Uv, 81.05.U-

**УДК:** 541.135.5